

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-257388

(43)Date of publication of application : 11.09.2002

(51)Int.Cl.

F24F 6/04

F24F 6/00

H01M 8/04

H01M 8/10

(21)Application number : 2001-055536

(71)Applicant : NOK CORP

(22)Date of filing : 28.02.2001

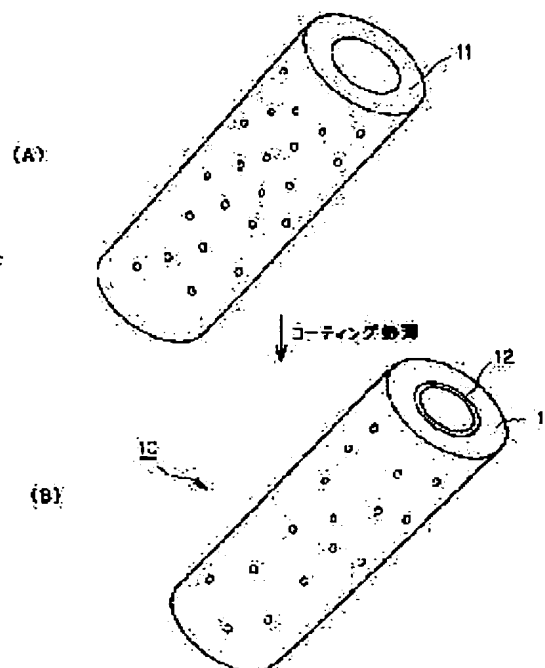
(72)Inventor : SAITO MASAHARU  
NAKAYAMA TOSHIHIRO

## (54) STEAM PERMEATION FILM AND ITS USING METHOD

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a steam permeation film excellent in durability, and to provide its using method.

**SOLUTION:** The steam permeation film 10 forms a composite film consisting of a porous support 11 the internal part of which is hollow; and a film 12 coated on the inner peripheral surface of the hollow internal part of the porous support 11.



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-257388

(P2002-257388A)

(43)公開日 平成14年9月11日(2002.9.11)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テームコード(参考)

F 2 4 F 6/04

F 2 4 F 6/04

3 L 0 5 5

6/00

6/00

Z 5 H 0 2 6

H 0 1 M 8/04

H 0 1 M 8/04

K 5 H 0 2 7

8/10

8/10

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 5 頁)

(21)出願番号

特願2001-55536(P2001-55536)

(22)出願日

平成13年2月28日(2001.2.28)

(71)出願人 000004385

エヌオーケー株式会社

東京都港区芝大門1丁目12番15号

(72)発明者 齋藤 昌晴

神奈川県藤沢市辻堂新町4丁目3番1号

エヌオーケー株式会社内

(72)発明者 中山 智弘

神奈川県藤沢市辻堂新町4丁目3番1号

エヌオーケー株式会社内

(74)代理人 100085006

弁理士 世良 和信 (外1名)

Fターム(参考) 3L055 AA10 BA10

5H026 AA06

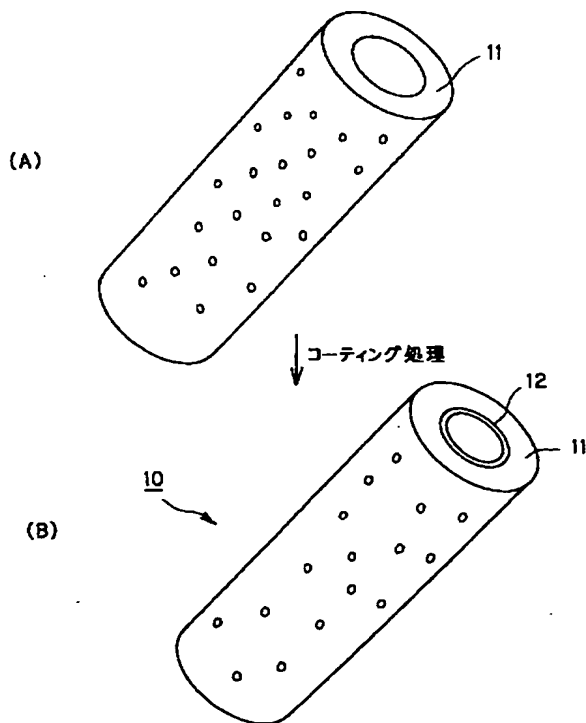
5H027 AA06

(54)【発明の名称】 水蒸気透過膜およびその使用方法

(57)【要約】

【課題】 耐久性に優れた水蒸気透過膜およびその使用方法を提供する。

【解決手段】 水蒸気透過膜10を、内部中空の多孔質支持体11と、この多孔質支持体11の中空内部の内周表面にコーティングされた薄膜12と、から構成される複合膜とする。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリエーテルイミドで構成された多孔質支持体と、

該多孔質支持体にコーティングされた、水蒸気を選択的に透過できる薄膜と、を備えることを特徴とする水蒸気透過膜。

【請求項2】 前記薄膜を親水性高分子で構成することを特徴とする請求項1に記載の水蒸気透過膜。

【請求項3】 前記親水性高分子は架橋されていることを特徴とする請求項2に記載の水蒸気透過膜。

【請求項4】 前記薄膜をセルロース系高分子で構成することを特徴とする請求項1に記載の水蒸気透過膜。

【請求項5】 前記薄膜をふっ素系イオン交換膜で構成することを特徴とする請求項1に記載の水蒸気透過膜。

【請求項6】 請求項1～5のいずれか一つに記載の水蒸気透過膜によって、水蒸気を選択的に透過させることで加湿した気体を、燃料電池に供給することを特徴とする水蒸気透過膜の使用法。

【請求項7】 燃料電池による発電の反応で得られた気体を請求項1～5のいずれか一つに記載の水蒸気透過膜に透過させることで、該気体に含まれる水蒸気を選択的に透過させることを特徴とする水蒸気透過膜の使用法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、燃料電池に供給する気体を加湿するために好適に用いることのできる水蒸気透過膜およびその使用方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 固体高分子型燃料電池においては、水素などの燃料ガス及び酸素などの酸化剤ガスを加湿して供給する装置が必要である。

【0003】 そして、このようにガスを加湿するための装置に水蒸気透過膜を利用したものが知られている。これは、膜を介して一方に水蒸気を含む気体を流し、この気体中の水蒸気を、選択的に膜を透過させることで、膜の他方側のガスを加湿するというものである。

【0004】 この場合に、高分子電解質膜は、含水した状態で初めてプロトン移動体として機能する。すなわち、常に高分子電解質膜を濡れた状態に維持しておく必要があり、この保水状態を維持するために種々の検討がなされている。

【0005】 例えば、水タンクから直接水を噴霧する方法やバブラーを使用する方法がある。しかし、液体の水をシステム内に保持しておくことは凍結問題があるため好ましくない。

【0006】 また、特開平3-269958号公開公報には、四弗化エチレン樹脂製の多孔質膜を介して水をアノードガスに供給することにより、アノードガスを加湿する方法が開示されている。そして、特開平7-135012号公開公報には、同様に、ポリプロピレンを材料

としたマイクロポラスフィルムを使用したものが開示されている。

【0007】 しかし、これらは、供給する水は液体であり、上述のように凍結対策が必要となる。また、膜は疎水性のため、一方のガス圧が高い場合には、他方へとガスが漏れることが想定され、実使用上は困難である。

【0008】 特開平6-124722号公開公報および特開平8-273687号公開公報には、高分子膜にふっ素樹脂系イオン交換膜を用いたものが開示されている。

【0009】 この場合、圧力差によるガスの逆流は防止できるが、液体状の水を供給する場合、上述のように凍結対策が必要となる。また、十分な加湿性能を得るためには膜面積が膨大となるが平膜では単位体積あたりの処理量が少なく装置が大型化すると共に、膜が高価であり、定置用及び車両用として用いるにはコストダウン等の課題が多い。

【0010】 特開平8-138704号公開公報には、各種素材を用いた親水性の多孔質膜を用いたものが開示されている。しかし、この場合も基本的に供給する水は液体上であることが必要であり、凍結対策が必要となる。

【0011】 このように、いずれも凍結対策を必要としていた。

【0012】 そこで、近年、燃料電池において発電のための反応で得られた水蒸気を有効に再利用する方法が検討されている。すなわち、反応で得られた水蒸気を飽和状態で含む排出空気と大気とを膜を隔てて水蒸気のみを交換する手法である。

【0013】 この場合、上述のような凍結対策は不要となり、また、相変化を伴わないため、エネルギー効率的に有利である。

## 【0014】

【発明が解決しようとする課題】 上述のように、反応で得られた水蒸気を利用することで、凍結対策等が不用となる。

【0015】 ここで、水蒸気を利用して、ガスを加湿する構成とするためには、膜を介して一方に水蒸気を含むガスを流した場合に、このガスに含まれる水蒸気を他方に選択的に透過させる性質を有する膜が必要となる。

【0016】 しかし、このような膜を実用化するにあたり、耐久性が低いなどの問題があった。つまり、例えば、多孔質性の基体に、上述のような性質を有する膜をコーティングしたような場合に、これらの間で十分な接着力を得るのが困難なため、経時的に膜が剥がれてしまうなど、耐久性が低かった。

【0017】 本発明は上記の従来技術の課題を解決するためになされたもので、その目的とするところは、耐久性に優れた水蒸気透過膜およびその使用方法を提供することにある。

10

20

30

40

50

【0018】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために本発明の水蒸気透過膜にあっては、ポリエーテルイミドで構成された多孔質支持体と、該多孔質支持体にコーティングされた、水蒸気を選択的に透過できる薄膜と、を備えることを特徴とする。

【0019】従って、ポリエーテルイミドは、容易に多孔構造が得られ、かつ、薄膜をコーティングした場合の接着性に優れ、耐熱、耐薬品性にも強い。

【0020】前記薄膜を親水性高分子で構成するとよい。

【0021】前記親水性高分子は架橋されているとよい。

【0022】前記薄膜をセルロース系高分子で構成するとよい。

【0023】前記薄膜をふっ素系イオン交換膜で構成するとよい。

【0024】また、本発明の水蒸気透過膜の使用 방법에あっては、上記の水蒸気透過膜によって、水蒸気を選択的に透過させることで加湿した気体を、燃料電池に供給

することを特徴とする。

【0025】また、本発明の水蒸気透過膜の使用 방법에あっては、燃料電池による発電の反応で得られた気体を上記の水蒸気透過膜に透過させることで、該気体に含まれる水蒸気を選択的に透過させることを特徴とする。

【0026】

【発明の実施の形態】以下に図面を参照して、この発明の好適な実施の形態を例示的に詳しく説明する。ただし、この実施の形態に記載されている構成部品の寸法、材質、形状、その相対配置などは、特に特定の記載がない限りは、この発明の範囲をそれらのみに限定する趣旨のものではない。

【0027】図1および図2を参照して、本発明の実施の形態に係る水蒸気透過膜について説明する。図1および図2は本発明の実施の形態に係る水蒸気透過膜の模式的斜視図であり、(A)は製造過程を示し、(B)は製造後の製品図を示している。

【0028】図1は中空糸膜とする場合を示し、図2は平膜とする場合を示している。

【0029】本発明の実施の形態に係る水蒸気透過膜は、固体高分子型燃料電池の反応ガス（水素等の燃料ガスや酸素等の酸化剤ガス）を加湿するための装置に好適に用いられるものである。

【0030】図1に示すように、本発明の実施の形態に係る水蒸気透過膜10は、内部中空の多孔質支持体11と、この多孔質支持体11の中空内部の内周表面にコーティングされた薄膜12と、から構成される複合膜である。

【0031】また、図2に示す水蒸気透過膜10aは、平膜形状の多孔質支持体11aと、この多孔質支持体1

1aの一方の表面にコーティングされた薄膜12aと、から構成される複合膜である。

【0032】これらは、形状と製品使用時の形態が異なるのみで、機能等については同一であるので、まとめて説明する。ただし、膜の形態としては、単位体積あたりの断面積的には中空糸膜としたほうが有利である。

【0033】本発明の実施の形態においては、多孔質支持体11、11aはポリエーテルイミドの多孔質膜を用いており、これに水蒸気を選択的に透過することのできる薄膜12、12aをコーティングしている。

【0034】薄膜12、12aの具体例としては、親水性の高分子やセルロース系高分子、または、ふっ素系イオン交換膜を用いることができる。

【0035】このように、本実施の形態では、多孔質支持体11、11aとして用いるポリエーテルイミド樹脂は、湿式紡糸によって容易に多孔構造の膜を得ることができる。また、ポリエーテルイミド樹脂は親水性であるので、薄膜12、12aをコーティングした場合の接着性に優れる。更に、耐熱、耐薬品性に強いので、過酷な条件下で使用される燃料電池用には最適である。

【0036】薄膜12、12aに用いるための水蒸気の透過係数が大きい素材としては、セルロース系樹脂、ポリビニルピロリドン、ふっ素系イオン交換樹脂、ポリビニルアルコールなどが考えられる。

【0037】これらは単独でも膜化が可能であるが、強度や、完成体としての水蒸気透過係数及び価格を考慮すると、複合膜とする方が有利である。これらの中で、複合化の容易性及び耐水性を鑑みると、セルロース系樹脂、ポリビニルピロリドン、ふっ素系イオン交換樹脂が有望である。

【0038】複合化の手法としては、図1に示す中空糸膜形状の場合には、ポリエーテルイミド樹脂によって多孔質支持体11を製造する紡糸時において、芯液にこれらの樹脂を溶解した液を流すか、ポリエーテルイミド樹脂によって多孔質支持体11を中空糸膜状に製造した後に、中空糸膜の中空内部に上述の樹脂を流し込む方法がある。

【0039】このようにして得られた複合中空糸膜の水蒸気透過原理は、溶解拡散法にしたがっており、均質膜であるため、1次側と2次側のガス圧の違いによる逆流がなく、また、供給する水分としては水蒸気を効果的に利用することができる。

【0040】すなわち、本実施の形態においては、多孔質支持体11、11aと薄膜12、12aの接着性に優れているので、経時的にこれらが剥がれてしまうことを軽減できる。また、燃料電池の反応ガス（水蒸気を含むガス）を供給ガスとして利用するような過酷な環境でも好適に利用することができる。

【0041】また、本実施の形態によれば、薄膜12、12aは、数十 $\mu\text{m}$ と薄いものの製作が可能であるの

で、水蒸気透過係数が優れると共に、安価に膜を製造することができる。

【0042】ポリビニルピロリドンにおいては、水溶性であるために複合化した後に架橋処理も有効である。架橋化処理は乾燥処理、アルカリ熱水処理、あるいはγ線処理などのいずれをも行うことができる。

【0043】以下、これまで説明した実施の形態に基づいて製造した3種類の実施例と比較例との比較実験した結果を説明する。なお、いずれも中空糸膜タイプのものを製造した。

【0044】(実施例1) ポリエーテルイミド樹脂15重量部をジメチルアセトアミド85重量部に溶解し、製膜原液(多孔質支持体11の素材となる原液)を得た。一方、芯液(薄膜12の素材となる原液)としてキトサン1重量部を5%酢酸に溶解したものを準備した。

【0045】2重の環状ノズルからこれらを押出した後に、水洗・乾燥することによって複合中空糸膜を得た。

【0046】(実施例2) 製造原液は上記実施例1と同一のものをを用いた。一方、芯液にはポリビニルピロリドンk-90(商品名)を1重量部溶解した水を用いて、

上記実施例1と同様の工程により複合中空糸膜を得た。

【0047】更に、乾燥後、170℃のオープン中に中空糸膜を12時間放置して、ポリビニルピロリドンを架橋した。

【0048】(実施例3) 製造原液は上記実施例1と同一のものをを用いた。一方、芯液にはふっ素系ポリマーの溶解液(デュポン社製SE5112)を用いて、上記実施例1と同様の工程により複合中空糸膜を得た。

【0049】(比較例) 製造原液は上記実施例1と同一のものをを用いた。一方、芯液には水を用いて、上記実施例1と同様の工程により中空糸膜を得た。

【0050】これら得られた複数種類の中空糸膜を、それぞれ数本束ねて両端をポッティングして簡易モジュールを製作した。そして、中空糸膜の中空内部には80℃100RH%の空気を導入し、外側には大気を導入した。このとき、中空内部の圧力を80KPaとして、外側を150KPaとした。

【0051】すると、実施例1～3では、気体の中空内部への逆流は発生しなかったが、比較例においては逆流が認められた。また、水蒸気透過係数は実施例1～3ともに0.3～0.4g/min/cm<sup>2</sup>/0.1MPaとなり、高い値を示し、加湿性能に優れることが分かった。

【0052】次に、これまで説明した水蒸気透過膜の使用法の一例を、図3を参照して説明する。図3は本発明の実施の形態に係る水蒸気透過膜の使用法を説明する模式的断面図である。

【0053】以下の説明では、固体高分子型燃料電池において、水素などの燃料ガス及び酸素などの酸化剤ガス(反応ガス)を加湿するための加湿装置に、本実施の形

態に係る水蒸気透過膜を適用する場合を説明する。

【0054】図3に示すように、加湿装置1は、概略、ケース3と、このケース3内に充填される中空糸膜束2と、から構成される。ここで、中空糸膜束2は、上述した本発明の実施の形態に係る水蒸気透過膜で構成したものである。

【0055】ケース3は、略円筒形状であり、円筒の一端に開口部31を備え、他端に開口部32を備え、更に、側壁面に開口部33、34を備えている。

10 【0056】そして、このケース3の内部に、中空糸膜束2が充填されており、中空糸膜束2の一端は開口部31で中空内部のみが開放されるように、中空糸膜の外壁面間及びケース3の内壁面間が封止され、他端も同様に、開口部32で中空内部のみが開放されるように、中空糸膜の外壁面間及びケース3の内壁面間が封止されている。

【0057】このようにして、開口部31側から中空糸膜束2の中空糸膜の中空内部に入り(矢印S0)、中空内部を通過して、中空糸膜束2の他端側に至る(矢印S1)、第1経路と、開口部34からケース3内に入り(矢印T0)、隙間を通過して、開口部33からケース3外部に至る、第2経路と、を設ける。

【0058】そして、第1経路には、加湿するべき反応ガスを流し、一方、第2経路には水分を含む気体として、燃料電池における発電の際における反応後のガスを流すようにした。

【0059】これにより、第2経路中の気体に含まれる水蒸気が第1経路内に分散することで、第1経路内の反応ガスを加湿することができる。

30 【0060】このとき、水蒸気透過膜においては、多孔質支持体と薄膜の剥がれが生じることなく、耐久性に優れていた。

【0061】

【発明の効果】以上説明したように、本発明は、水蒸気を利用した場合でも耐久性に優れた加湿を可能とすることができた。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施の形態に係る水蒸気透過膜の模式的斜視図である。

40 【図2】本発明の実施の形態に係る水蒸気透過膜の模式的斜視図である。

【図3】本発明の実施の形態に係る水蒸気透過膜の使用法を説明する模式的断面図である。

【符号の説明】

1 加湿装置

2 中空糸膜束

3 ケース

10, 10a 水蒸気透過膜

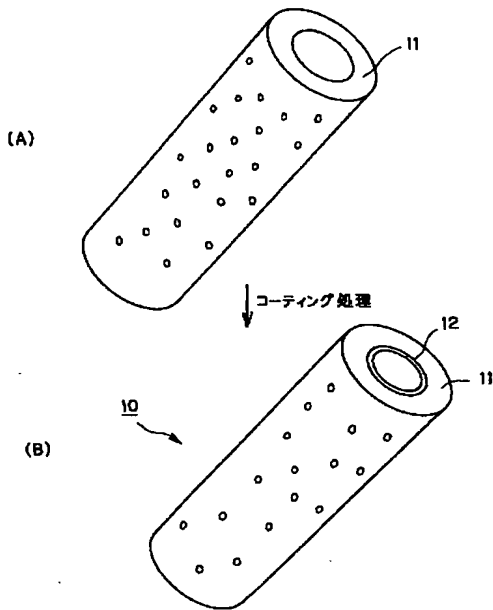
11, 11a 多孔質支持体

50 12, 12a 薄膜

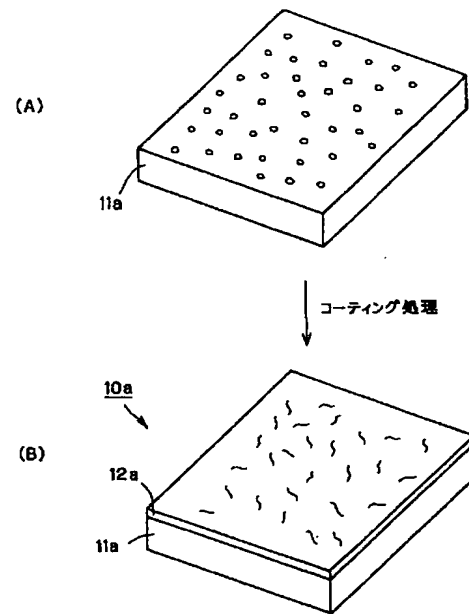
31, 32 開口部

33, 34 開口部

【図 1】



【図 2】



【図 3】

